

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-010239

(43)Date of publication of application : 13.01.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/72  
G03C 5/00

(21)Application number : 62-166389

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 03.07.1987

(72)Inventor : MIYOSHI KAZUNARI  
HARADA KATSUYUKI

## (54) METHOD FOR FORMING POSITIVE TYPE RESIST PATTERN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce swelling and flow of a pattern at the time of developing it, and to form a fine pattern with high accuracy by dehydrating previously a resist material or a resist solution which dissolves the resist material in a solvent, thereby reducing water content of said resist solution which is applied to an article to be worked.

CONSTITUTION: A prescribed resist pattern is formed by coating the article to be worked with the resist solution, followed by prebaking it, and the obt'd. prescribed pattern is irradiated by a high energy ray, followed by developing said pattern to form the prescribed resist pattern on the particle to be worked. In this case, the resist solution is prep'd. by dehydrating the water content of a positive type resist material to  $\leq 0.4\text{wt.\%}$ , and then, by dissolving said material in the solvent. Namely, the swelling and the flow of the pattern does not generate, and the pattern having the high resolution is formed by reducing the water content of the resist solution to a prescribed value, thereby forming the pattern on the article to be worked.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-10239

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 1/72  
5/00

識別記号

3 3 1  
3.0 1

庁内整理番号

7267-2H  
7267-2H

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポジ形レジストバタン形成法

⑮ 特願 昭62-166389

⑯ 出願 昭62(1987)7月3日

⑰ 発明者 三好 一功 神奈川県厚木市森の里若宮3番1号 日本電信電話株式会社厚木電気通信研究所内

⑱ 発明者 原田 勝征 神奈川県厚木市森の里若宮3番1号 日本電信電話株式会社厚木電気通信研究所内

⑲ 出願人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑳ 代理人 弁理士 澤井 敬史

明細書

理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジ形レジストバタン形成法。

1. 発明の名称

ポジ形レジストバタン形成法

2. 特許請求の範囲

(1) 含有水分量の少ないレジスト溶液を作製し、該レジスト溶液を被加工体上に被覆し、ブリーフ後、所望のバタンに高エネルギー線を照射し、現像して、被加工体上に所望のレジストバタンを形成することを特徴とするポジ形レジストバタン形成法。

(2) 前記レジスト溶液の作製は、ポジ形レジスト材料の含有水分量を0.4重量%以下に脱水処理した後、溶媒に溶かすことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポジ形レジストバタン形成法。

(3) 前記レジスト溶液の作製は、ポジ形レジスト材料を溶媒に溶かした後、このレジスト溶液の含有水分量を500ppm以下に脱水処

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体集積回路、光集積回路、磁気パブルメモリ等の加工に使用され、被加工体上に電子線、X線、紫外線等の高エネルギー線に対して感応性を有するレジスト材料層を被覆し、前記高エネルギー線を選択的に照射し、その後現像処理を施し所望の形状を有するレジスト材料層を形成し、このレジスト材料層をマスクとして被加工体に対するエッチング処理を行う被加工体の加工方法であって、特にレジスト材料層のバタン形成精度を向上させるのに有用なポジ形レジストバタン形成法に関する。

〔従来技術〕

従来、被加工体、例えば表面にシリコン酸化膜を有するシリコン基板に微細バタンを形成するには、まず、レジスト材料からなる薄膜を被加工体

## 特開昭64-10239(2)

表面に数 $\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成し、このレジスト膜に高エネルギー線を選択的に照射し、現像処理して所望のバタンを形成し、前記レジスト膜をマスクとする被加工体に対する選択的エッチング処理、即ち湿式、あるいは乾式エッチング処理によって被加工体を加工する方法が用いられてきた。この場合、高エネルギー線を照射した部分にレジスト膜が残ってバタンを形成するネガ形レジストと、照射しない部分がバタンを形成するポジ形レジストがある。

一般にネガ形レジストは、ポジ形レジストと比較して高感度であるが現像時にバタン部が膨潤するために解像性に劣る。そのために $1\mu\text{m}$ 以下の寸法を必要とする領域での微細バタン形成には膨潤の少ないポジ形レジストの使用が有利である。このポジ形レジストの現像は次のような過程で進行する。高エネルギー線を選択的に照射したレジストを現像液中に浸漬する。照射部では現像液がレジスト中に拡散し、現像液とレジストよりなる膨潤層が形成される。この膨潤層は膨潤層の表面ほ

ど現像液濃度が高い。そして、現像液濃度が十分に高くなるとレジストは膨潤層と現像液との界面より現像液中に拡散、溶解する。速度は遅いが、同様な現象が非照射部(バタン部)でも生じる。しかし照射部レジストの現像速度が非照射部よりも非常に速いために、非照射部レジストが溶解する前に現像を終了すれば、照射部レジストが選択的に溶解、除去され、非照射部にレジストが残存し、バタンが形成される。従って、非照射部(バタン部)の膨潤層の厚さはレジスト材料、現像液、現像の温度と浸漬方法などにより決まり、これが少ない程、高解像なバタンが得られる。

## (発明が解決しようとする問題点)

従来、ポジ形レジストの解像性には、レジスト自身のコントラスト( $\tau$ 値)、高エネルギー線の波長、現像条件などが関与していた。しかし、微細な寸法をもつバタン形成では、ネガ形レジストと同様に現像時の膨潤や後述するバタンの流れも解像性を大きく劣化させる。例えば、微細バタンで典型的な細長いライン状の照射部と非照射部が接

り返し存在するラインアンドスペースバタン(以下L&Sバタンと略す)を形成する場合について考察する。現像中バタン部に厚い膨潤層が形成されればバタン相互が接着し解像しないことになる。また、バタン寸法が微細になると現像時に現像液中でバタン部が流れ、バタン相互が接着する要因となる。このバタン部の流れは、バタン寸法の微細化と現像時にバタン部へ現像液が拡散し、高分子の剛直性が低下することにより起こる。従って、従来のポジ形レジストを使用するバタン形成では、現像中バタンの膨潤や流れが生じやすいため微細バタンが高精度に形成できない欠点があった。

## 〔発明の構成〕

本発明は、上述のような問題点を解決することを目的とするものである。上記ポジ形レジストの現像時のバタンの膨潤や流れを低減し、微細バタンを高精度に形成できるポジ形レジストバタン形成法を提供する。

本発明は、あらかじめレジスト材料を脱水処理するか又はレジスト材料を溶媒に溶かした溶液を

脱水処理するかにより、被加工体に塗布する溶液の含有水分量を従来よりも少なくすることを最も主要な特徴とする。従来、レジストの微細なバタンを形成する場合、バタンの膨潤又は流れが生ずると高精度に形成できず解像性が低下する。本発明によりレジスト溶液の含有水分量を所定値まで減少させ被加工体上にバタンを形成すれば、バタンの膨潤又は流れが生じず、高解像性のバタンが形成できる。

## 〔実施例〕

## 〔実施例1〕

高エネルギー線感応性レジスト材料である重量平均分子量が100万のヘキサフロロブチルメタクリレート-グリシルメタクリレート共重合体(以下FBM-Gと略す)を、塗布溶媒であるメチルイソブチルケトン(以下MIBKと略す)に8重量/容量%となるように溶解して、レジスト溶液とした。このレジスト溶液中の水分量は、カルフィッシャー法で測定した結果1000ppmであった。このレジスト溶液をモレキュラーシーブ

## 特開昭64-10239(3)

で処理して脱水し、含有水分量が250と500 ppmのレジスト溶液を作製した。それぞれの含有水分量の異なるレジストは膜厚を0.6 μmとなるようにシリコーン基板上に塗布し、その後140°Cで30分間ブリーフを行い、そして電子線描画装置で解像性評価バタンを描画、現像してバタン形成した。描画は照射量を3~6 μC/cm<sup>2</sup>の範囲で0.15 μC/cm<sup>2</sup>ステップづつ変化させて行った。解像性評価バタンには、ラインとスペースが等しいL&Sバタンで、バタン幅が0.2から1.0 μmまでのものを用いた。なお、照射後の現像は、現像液にエチルアルコールとイソブチルアルコールの容量比が1対1の混合液を使用して行った。解像性の評価は現像バタンを走査型電子顕微鏡で観察し、解像しうる最小バタン寸法で表示した。従って、最小解像バタン寸法の小さい程高解像性となる。

上記方法により評価した最小解像バタン寸法は、水分量250 ppmの場合が0.3 μm、500 ppmが0.4 μm、1000 ppmが0.6

BM-G中の水分を脱水処理し、固体FBM-G中の含有水分量がそれぞれ0.2、0.5、1.0%のもの3種類を使用した。塗布溶媒には100 ppmの水分を含むMIBKを用いた。上記レジスト材料をMIBKに溶かしてレジスト溶液とした。実施例1と同様の基板、塗布溶媒、膜厚、ブリーフ条件、電子線描画条件でバタン形成した後に、実施例1と同様の方法で解像性を評価した。解像性を評価した結果は、含有水分量0.2%が0.3 μm、0.5%が0.5 μm、1.0%が0.7 μmであった。即ち、レジスト材料中の含有水分量の少ないほど高解像性を示し、レジスト溶液の水分量と解像性についての実施例1と同様の結果を示した。

## (実施例3)

ポジ形レジスト材料にEBR-9(ポリトリフルオロエチルクロロアクリレート)を使用した。重量平均分子量は90万であった。EBR-9のレジスト溶液中の水分量は、カールフィッシャー法で測定した結果1000 ppmであった。このレ

pmであり、水分量が少ないと解像性は高くなかった。走査型電子顕微鏡で観察した水分量による解像性の違いは第1図~第3図のようになつた。第1図~第3図は現像時のレジスト断面を模式的に示したものであり、第1図がレジスト溶液中の水分量250 ppmでバタンの膨潤や流れのない場合であり、第2図、第3図はレジスト溶液中の水分量が1000 ppmの場合で、第2図はバタンの膨潤、第3図はバタンの流れのある場合である。図中の1はレジスト材料、2は基板である。上記検討結果でレジスト溶液中の水分量が多い程解像性が低下するが、これは、現像時に第2図、第3図のようなバタンの膨潤や流れを生じたためである。一方、レジスト溶液中の水分量が250 ppmと少ない場合は、第1図のようにバタンの膨潤や流れが少なく、高解像性となつた。

## (実施例2)

高エネルギー線感応性ポジ形レジスト材料に実施例1と同じ重量平均分子量が100万のFBM-Gを用いた。この場合、レジスト溶液作製前にF

ジスト溶液をモレキュラーシープで処理して脱水し、含有水分量が250と500 ppmのレジスト溶液を作製した。EBR-9は膜厚が0.6 μmとなるようにシリコーン基板上に塗布し、その後200°Cで30分間ブリーフを行い、そして実施例1と同様に電子線描画装置で解像性評価バタンを描画、現像してバタン形成した。描画は照射量を3~6 μC/cm<sup>2</sup>の範囲で0.15 μC/cm<sup>2</sup>ステップづつ変化させて行った。なお、照射後の現像はEBR-9現像液で行った。解像性評価バタンは実施例1と同様のものを使用して、同様の方法で評価した。解像性は水分量250 ppmの場合が最も高く0.3 μm、500 ppmが0.4 μm、1000 ppmが0.6 μmであり、実施例1と同様にレジスト溶液中の水分量が少ないほど高い解像性を示した。

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば高エネルギー線感応性ポジ形レジストを微細バタン形成に使用する上での欠点となっていた現像時のバタンの

特開昭64-10239(4)

膨潤や流れによる解像性の劣化は、本発明に示すようにレジスト材料中、および／又はレジスト溶液中の水分量を低減することにより上記現象が抑制され解消される。

なお、上述において本発明の3つの実施例について述べたが、高エネルギー線レジスト材料としてFBM-G、EBR-9以外のレジスト材料を、高エネルギー線として電子線以外の高エネルギー線であるX線、イオンビーム、遠紫外線などを使用しても同様の効果が得られる。また、本実施例では重量平均分子量がFBM-G 100万、EBR-9 90万のものを使用したがレジスト材料の分子量が小さい程本発明の効果は顕著となる。これは、高分子の分子量が小さいほど有機溶媒に対する溶解性が向上し、現像中の膨潤層が厚くなることによる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は現像時にバタンの膨潤、流れのない場合を示す図、第2図は現像時にバタンの膨潤のあ

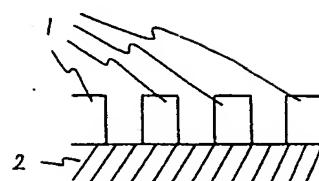
る場合を示す図、第3図は現像時にバタンの流れのある場合を示す図である。

1…レジスト材料、2…基板。

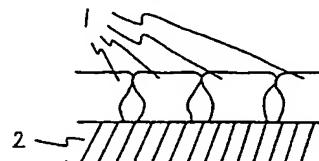
代理人

日本電信電話株式会社研究開発本部内

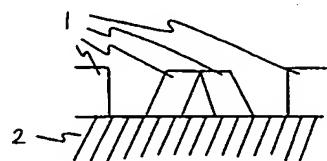
弁理士 澤井敬史



第1図



第2図



第3図